

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-028507

(43)Date of publication of application : 08.02.1986

(51)Int.Cl.

C08F 8/04
B01J 31/12

(21)Application number : 59-147589

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.07.1984

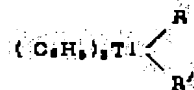
(72)Inventor : KISHIMOTO YASUSHI
MASUBUCHI TETSUO

(54) HYDROGENATION OF OLEFINICALLY UNSATURATED POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To hydrogenate an olefinically unsaturated double bond-containing polymer in good selectivity and efficiency, by using a specified catalyst comprising a titanium compound and a reducing metal compound.

CONSTITUTION: A hydrogenation catalyst is prepared by mixing a bis(cyclopentadienyl)titanium compound of the formula (wherein R and R' are each a 1W12C hydrocarbon group, allyloxy, alkoxy, halogeno or carbonyl), e.g., bis(cyclopentadienyl)titaniumdiethyl with an Al (Zn or Mg) compound having a reducing power (e.g., triethylaluminum) at a ratio of about 1/0.5W1/20 (molar ratio in terms of metal). An olefinically unsaturated bond-containing polymer is hydrogenated at about 0W120° C in a hydrogen atmosphere of about 1W100kg/cm² in an inert organic solvent in the presence of about 0.005W20mmol of the above catalyst per 100g of polymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-28507

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 F 8/04
B 01 J 31/12

識別記号

庁内整理番号

7167-4J
7059-4G

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 オレフィン性不飽和ポリマーの水添方法

⑯ 特 願 昭59-147589

⑰ 出 願 昭59(1984)7月18日

⑱ 発 明 者 岸 本 泰 志 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 増 淵 徹 夫 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

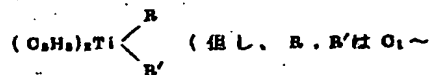
1. 発明の名称

オレフィン性不飽和ポリマーの水添方法

2. 特許請求の範囲

1. オレフィン性不飽和二重結合含有ポリマーを不活性有機溶媒中にて

(A) 下記一般式で示されるビス(シクロペンタジエニル)チタニウム化合物の少なくとも1種



O_{12} の炭化水素基、アリロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン基およびカルボニル基から選択された基で、 R, R' は同一でも異つていてもよい。)

および

(B) 還元能力を有するアルミニウム、亜鉛またはマグネシウム含有化合物の少なくとも1種、とからなり、チタニウム/還元金属(モル比) $=1/0.5 \sim 1/20$ である触媒の存在下に水素と接触

させて、該ポリマー中のオレフィン性不飽和二重結合を水素添加する方法

2. オレフィン性不飽和二重結合含有ポリマーが共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素とのコポリマーである特許請求の範囲第1項記載の方法

3. コポリマーが、1,3-ブタジエンおよび/またはイソプレンとスチレンおよび/またはα-メチルスチレンとのコポリマーである特許請求の範囲第2項記載の方法

4. 触媒が、(A) $(C_5H_5)_2Ti(\text{C}_6\text{H}_4-OH)_2$ および

(B) トリエチルアルミニウムおよび/またはエチルマグネシウムクロライドである特許請求の範囲第1項記載の方法

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、オレフィン性不飽和二重結合含有ポリマーに耐候性、耐熱性を付与するための水素添加方法に関し、さらに詳しくはシクロペンタ

ジエニルチタニウム化合物を主成分とする水素添加触媒を用いて飽和な水素添加条件下に、ポリマー鎖中のオレフィン性不飽和二重結合を優先的に水添する方法に関するものである。

〈従来の技術〉

共役ジエンポリマーに代表されるオレフィン性不飽和二重結合含有ポリマーは、一般にエラストマー等として広く工業的に利用されている。しかし、これらポリマー中のオレフィン性不飽和二重結合は加硫等に有利に利用される反面、耐候性や耐熱性を損う原因となつている。特に、共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素とから得られるブロックポリマーは、熱可塑性エラストマーや透明耐衝撃性樹脂、あるいは各種樹脂の改質材として加硫せずに用いられるが、ポリマー鎖中の不飽和二重結合のために耐候性、耐酸化性、耐オゾン性、耐熱性等が充分でなく、用途が限定される欠点を有している。

かかる安定性に劣る欠点は、ポリマーを水素添加してポリマー鎖中の不飽和二重結合をなくすこ

とによつて著るしく改善される。かかる目的でオレフィン性不飽和二重結合含有ポリマーを水添する方法としては、担持型不均一触媒を用いる方法や有機金属錯体の均一触媒を用いる方法等、数多く提案されている。通常、均一触媒の方が活性が高く少量の使用で済むのでポリマーの水添触媒として工業的にも利用されている。

〈発明が解決しようとする問題点〉

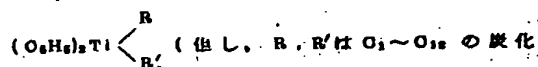
しかし、いわゆるチーグラ型（チーグラ型）の均一触媒は一般に安定性が劣るので再現性に懸があること、芳香族部分に対するオレフィン性不飽和二重結合の水添選択性が不十分であること、さらに、触媒残渣がポリマー性能、特に安定性に悪影響を及ぼすので脱灰を要しプロセスが複雑になること等の欠点がある。従つて経済的に有利に水素添加するためには、脱灰の不要な触媒、即ちポリマーの安定性に影響の少ない触媒種で、かつ少量の使用で水素添加可能な高活性触媒の開発が強く望まれているのが現状である。

〈問題点を解決するための手段及び作用〉

本発明者らは、かかる欠点を著るしく改善したポリマー水素添加触媒として、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウム化合物とリチウム化合物とからなる触媒を先に提案したが（特願昭58-8178号、特願昭58-186982号）、さらに鋭意検討した結果、リチウム化合物のみならず、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウム化合物と、これを還元する能力を有するアルミニウム化合物、亜鉛化合物、あるいはマグネシウム化合物等を組み合わせても、条件を選択すれば少量の使用で再現性良く極めて高い活性を示し、オレフィン性不飽和二重結合水添選択性を有することを見出し、本発明を完成するに至つたものである。

即ち、本発明は、オレフィン性不飽和二重結合含有ポリマーを不活性有機溶媒中にて

(A) 下記一般式で示されるビス（シクロペンタジエニル）チタニウム化合物の少なくとも1種



水素基、アリロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン基およびカルボニル基から選択された基で、R、R'は同一でも異つていてもよい。)

および

(B) 還元能力を有するアルミニウム、亜鉛またはマグネシウム含有化合物の少なくとも1種、とからなり、チタニウム/還元金属（モル比）＝1/0.5～1/20である触媒の存在下に水素と接触させて、該ポリマー中のオレフィン性不飽和二重結合を水素添加する方法である。

本発明で用いるオレフィン性不飽和二重結合含有ポリマーなる語は、ポリマー鎖中あるいは側鎖中にオレフィン性の炭素-炭素不飽和二重結合を有するポリマーは全て包含される。好ましい代表例として共役ジエンポリマーあるいは共役ジエンとオレフィンモノマーとのランダム、ブロック、グラフトコポリマー等が挙げられる。

かかる共役ジエンポリマーとしては、共役ジエンホモポリマー及び共役ジエン相互あるいは共役ジエンの少なくとも1種と共役ジエンと共重合可

能なオレフィンモノマーの少なくとも1種とを共重合して得られるコポリマー等が包含される。かかる共役ジエンポリマーの製造に用いられる共役ジエンとしては、一般的には4〜約12個の炭素原子を有する共役ジエンが挙げられ、具体的な例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロプレン等が挙げられる。工業的に有利に展開でき、物性の優れたエラストマーを得る上からは、1,3-ブタジエン、イソプレンが特に好ましく、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン/イソプレンコポリマーの如き弾性体が本発明の実施に特に好ましい。かかるポリマーにおいては、ポリマー鎖のミクロ構造は特に制限されずいかなるものも好適に使用できるが、1,2-ビニル結合が少ないと水添後のポリマーの溶解性が低下し、均一に水添を行うためには溶解が限

定されるので該結合を約3.0%以上含有するポリマーがより好ましい。

一方、本発明の方法は共役ジエンの少なくとも1種と共役ジエンと共重合可能なオレフィンモノマーの少なくとも1種とを共重合して得られるコポリマーの水添に特に好適に用いられる。かかるコポリマーの製造に用いられる好適な共役ジエンとしては、前記共役ジエンが挙げられ、一方のオレフィンモノマーとしては、共役ジエンと共重合可能な全てのモノマーが挙げられるが、特にビニル置換芳香族炭化水素が好ましい。即ち、共役ジエン単位の不飽和二重結合のみを過剰的に水添する本発明の効果を十分発揮し、工業的に有用で価値の高いエラストマーや熱可塑性エラストマーを得るためには、共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素とのコポリマーが特に重要である。かかるコポリマーの製造に用いられるビニル置換芳香族炭化水素の具体例としては、スチレン、1-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニル

エチレン、N,N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン等が挙げられ、特にスチレン、α-メチルスチレンが好ましい。具体的なコポリマーの例としては、ブタジエン/スチレンコポリマー、イソプレン/スチレンコポリマー、ブタジエン/α-メチルスチレンコポリマー等が工業的価値の高い水添コポリマーを与えるので最も好適である。

かかるコポリマーにおいては、モノマーはポリマー鎖全体に統計的に分布しているランダムコポリマー、断続ブロックコポリマー、完全ブロックコポリマー、グラフトコポリマーが含まれる。

工業的に有用な熱可塑性エラストマーを得るためには、ビニル置換芳香族炭化水素含有量が5重量%ないし95重量%が好ましく、さらに好ましくはブロックコポリマーである。また共役ジエン単位の1,2-ビニル結合は共役ジエン単位全体の20重量%ないし70重量%が水添後のポリマー性能に優れ、溶融粘度が低く、かつ均一に水添反応を実施する上で好ましい。

係るブロックコポリマーは少なくとも1個のビニル置換芳香族炭化水素を主としたポリマーブロックAと、少なくとも1個の共役ジエンを主としたポリマーブロックBを有するコポリマーで、ブロックAには少量の共役ジエンが、またブロックBには少量のビニル置換芳香族炭化水素が含まれていてもよい。かかるブロックコポリマーは直鎖型の他に、カップリング剤でカップリングしたいわゆる分岐型、ラジカル型あるいは星型のブロックコポリマーが包含される。

さらに本発明の方法においてはポリノルボルネン、ポリグリシジルアクリレート等の不飽和二重結合含有ポリマーも適用される。

本発明の水添反応に用いるポリマーは、一般的には分子量約1000〜約100万を有するもので、公知のいかなる重合方法、例えばアニオン重合法、カチオン重合法、配位重合法、ラジカル重合法、あるいは溶液重合法、エマルジョン重合法等で製造されるポリマーを用いることができる。

本発明のポリマー水添方法における触媒として

は、(A)一般式 $(O_2H_5)_3Ti \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$ (但し、R、R'はO₁～O₁₂炭化水素基、アリロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン基およびカルボニル基から選択された基で、R、R'は同一でも異つていてもよい。)で示されるビス(シクロペンタジエニル)チタニウム化合物の少なくとも1種、と(B)還元能力を有するアルミニウム、亜鉛またはマグネシウム含有化合物の少なくとも1種を組み合わせたものである。

係る触媒(A)の具体的例としては、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジエチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジロープチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジsec-ブチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジヘキシル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジオクタール、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジメトキシド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジエトキシド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジプロ

キシド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-n-ブチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-tert-ブチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-iso-ブチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-4-エチルフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-4-プロピルフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-4-ヘキシルフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフェノキシド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフルオリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジプロマイド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジイソプロピル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジカルボニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライドメチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライドエトキシド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニ

ウムジクロライドフェノキシド等が挙げられ、単独あるいは相互に組み合わせて用いることができる。これらビス(シクロペンタジエニル)チタニウム化合物のうち、ポリマー中のオレフィン性不飽和二重結合に対する水添活性が高く、かつ置換条件で不飽和二重結合を良好に選択的に水添する好ましいものとしては、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジロープチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-n-ブチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジカルボニルが挙げられる。さらに安定に取扱い、(B)の還元性金属化合物と組み合わせた場合最も活性の発現しやすいより好ましいものはビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-n-ブチルであり、後者は溶解性にも優れるので最も好ましい。

一方、触媒(B)としては還元能力を有する有機金属化合物は全て用いることができるが、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、マグネシウム化合物の使用が必須である。これらは単独で用いてもよいし、相互に組み合わせて用いてもよい。本発明者等が先に出版した特願昭58-6718号においてはチタニウム化合物の使用が必須であつたが、(A)と(B)をあらかじめ反応させたり、還元条件を選択したり、あるいは(A)のビス(シクロペンタジエニル)チタニウム化合物を選択することにより、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、マグネシウム化合物を用いても高い不飽和二重結合水添活性を発現することを見出したことは驚くべきことである。

係る還元能力を有する有機金属化合物の具体例としては、アルミニウム化合物として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリ

ド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、トリフェニルアルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウムが挙げられ、重鉛化合物として、ジエチル重鉛、ビス(シクロペンタジエニル)重鉛、ジフェニル重鉛等が挙げられ、さらにマグネシウム化合物として、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、メチルマグネシウムプロマイド、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、エチルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムプロマイド、フェニルマグネシウムクロライド、ジメチルマグネシウム、1-プロチルマグネシウムクロライド等が挙げられる。これらの他にリチウムアルミニウムヒドライドの如き還元性金属を2種以上含む化合物も包含される。さらに所望ならば、これらの有機金属化合物にリチウム化合物を組み合わせて用いてもよい。かかる組み合わせで使用するリチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、i-プロチルリチウム、sec-プロチルリ

チウム、イソブチルリチウム、n-ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、p-トリルリチウム、キシリルリチウム等が挙げられる。

これら金属化合物のうち、触媒(A)を速やかに還元し、高い水添活性を発現する好ましいものとしては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、エチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、フェニルマグネシウムプロマイド等が挙げられる。特に触媒(A)の活性と触媒(B)に対する還元性とのバランスに優れ、高い水添活性とオレフィン選択性を発現し水添活性を長時間維持する組み合わせとして最も好ましい系は、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-n-ブチルとトリエチルアルミニウムおよび/またはエチルマグネシウムクロライドである。もち論、本発明はこれらに限定するものではない。

本発明の方法においては触媒(A)と触媒(B)との金属モル比を1/0.5~1/20で行うことが望ましい。1/0.5以下では触媒(A)が充分還元されず、従つて水添活性が不充分で温和な条件下でのポリマー水

添が難しくなる。一方1/20以上では過剰の還元性金属化合物が水添活性種に対し好ましくない影響を及ぼし、触媒寿命が短くなると共に、実質的に活性向上に関与しない触媒(B)を多量に用いることになり不経済であるばかりでなく、ポリマーのゲル化や副反応を招くので好ましくない。好適な触媒(A)チタニウム/触媒(B)金属のモル比は1/1~1/6である。もち論、選択する触媒(A)および触媒(B)の種類や組み合わせ、あるいは水添条件に応じて該モル比は適宜選択して実施される。

本発明の水添反応の好ましい実施態様は、オレフィン性不飽和二重結合含有ポリマーを不活性有機溶媒に溶解した溶液において行われる。「不活性有機溶媒」とは溶媒が水添反応のいかなる関与体とも反応しないものを意味する。好適な溶媒は、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の如き脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘプタンの如き脂環族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランの如きエーテル類の単独もしくは混合物である。ま

た、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの如き芳香族炭化水素も、選択された水添反応条件下で芳香族性二重結合が水添されない時に限つて使用することができる。より好ましくは、本発明に使用する水添用ポリマーを、水添反応に使用する溶媒と同一の溶媒中で重合し、その重合溶液をそのまま水添反応に用いるのが有利である。本発明の水添反応はポリマーを溶液に対して1~50重量%、好ましくは3~25重量%の濃度に溶解した溶液中で行われる。

本発明の水添反応は、一般的には上記ポリマー溶液を所定の温度に保持し、攪拌下または不攪拌下にて水添触媒を添加し、次いで水素ガスを導入して所定圧に加圧することによつて実施される。

一方、触媒はあらかじめ触媒(A)と触媒(B)とを混合して還元したものを用いるのが好ましい。特に本発明においては触媒(A)と触媒(B)とを溶液中水素ガス雰囲気下-20~50℃にて混合したものを用いるのが最も高活性で好ましい。もち論、触媒(A)と触媒(B)とをいずれか一方を先に別々に重合体溶液

に加えても、また同時に加えても水添反応を行うことができる。また、各々の触媒はそのままポリマー溶液に加えてもよいし、不活性有機溶媒の溶液として加えてもよい。各々の触媒を溶媒として用いる場合に使用する不活性有機溶媒は、水添反応のいかなる関与体とも反応しない前記各種溶媒を使用することができる。好ましくは水添反応に用いる溶媒と同一の溶媒である。

また、各々の触媒は不活性雰囲気下で取扱うことが必要である。不活性雰囲気とは、例えばヘリウム、ネオン、アルゴン等の水添反応のいかなる関与体とも反応しない雰囲気下を意味する。空気や酸素は触媒を酸化したりして触媒の失活を招くので好ましくない。

触媒(A)、(B)をあらかじめ混合する場合や水添反応器に触媒を添加する場合は、水素雰囲気下で行うのが最も好適である。

一方、本発明における触媒の好ましい添加量は、ポリマー100g当り触媒(A)の量で0.1~20ミリモルである。

つ芳香核部分の水添も起こりやすくなつて水添選択性が低下するので好ましくない。さらに好ましくは20~100℃の範囲である。

水添反応に使用される水素の圧力は1~100kg/cm²が好適である。1kg/cm²以下では水添速度遅くなつて実質的に頭打ちとなるので水素率を上げることが難しくなり、100kg/cm²以上では昇圧と同時に水添反応がほぼ完了し実質的に意味がなく、不必要な副反応やゲル化を招くので好ましくない。より好ましい水添水素圧力は2~30kg/cm²であるが、触媒添加量等との相関で最適水素圧力は選択され、実質的には前記好適触媒量が少量になるに従つて水素圧力は高圧側を選択して実施するのが好ましい。

本発明の水添反応時間は通常数秒ないし50時間である。他の水添反応条件の選択によつて水添反応時間は上記範囲内で適宜選択して実施される。

本発明の水添反応はバッチ式、連続式等のいかなる方法で実施しても良い。水添反応の進行は水素吸収量を追跡することによつて把握することが

この添加量範囲であればポリマー中の不飽和二重結合を優先的に水添することが可能で、芳香核二重結合の水添は実質的に起こらないので、極めて高い水添選択性が実現される。20ミリモル以上の添加においても水添反応は可能であるが、必要以上の触媒使用は不経済となり、水添反応後の触媒脱灰、除去が複雑となる等不利となる。選択された条件下でポリマー中の不飽和二重結合を定量的に水添する好ましい触媒添加量は、触媒成分(A)の量で重合体100g当り0.2~10ミリモルである。

本発明の水添反応は元素状水素を用いて行われ、より好ましくはガス状でポリマー溶液中に導入される。水添反応は攪拌下で行われるのがより好ましく、導入された水素を十分迅速にポリマーと接触させることができる。水添反応は一般的に0~130℃の温度範囲で実施される。0℃以下では触媒の活性が低下し、かつ水添速度も遅くなり多量の触媒を要するので経済的でなく、また120℃以上ではポリマーの分解やゲル化を併発し易くなり、か

てきる。

本発明の方法によつて、ポリマー中の不飽和二重結合が50%以上好ましくは90%以上水添された水添ポリマーを得ることができる。また共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素との共重合体を水添した場合、共役ジエン単位の不飽和二重結合の水添率が50%以上好ましくは90%以上、かつ芳香核部分の水添率が10%以下の選択的に水添された水添ポリマーを得ることができる。

本発明に係るポリマー水添触媒は極めて選択性に優れ、実質的に芳香核部分は水素されないので工業上極めて有利である。

本発明の方法により水添反応を行つたポリマー溶液からは触媒の残渣を除去し、水添されたポリマーを溶液から容易に単離することができる。例えば、水添後の反応液にアセトンまたはアルコールなどの水添ポリマーに対する良溶媒となる極性溶媒を加えてポリマーを沈殿せしめる方法、または反応液を熱湯中に攪拌下投入した後、溶媒と共に蒸留することによつて溶媒を除去する方法等て

行うことができる。これらの水添ポリマーの単離過程において触媒も大部分が分解、除去され、ポリマーより除かれる。従つて触媒を脱灰、除去するための特別な操作は必要としないが、触媒除去をより効果的に実施する場合は、酸性の極性溶媒または水をポリマー水添反応液に加えることが好ましい。

〈効果〉

以上のように本発明によつて、オレフィン性不飽和二重結合含有ポリマーを高活性な触媒によつて温和な条件で水添すること、特に共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素とのポリマー中の共役ジエン単位の不飽和二重結合を極めて選択的に水添することが可能となつた。

本発明の方法によつて得られる水添ポリマーは、耐候性、耐酸化性の優れたエラストマー、熱可塑性エラストマーもしくは熱可塑性樹脂として使用され、また紫外線吸収剤、オイル、ファイラー等の添加剤を加えたり、他のエラストマーや樹脂とブレンドして使用され、工業上極めて有用である。

サン溶液 50 ml と、トリエチルアルミニウム 2.4 ミリモルを含むシクロヘキササン溶液 20 ml とを室温 2.0 kg/cm² の水素圧下で混合した触媒溶液 (Ti/Al モル比 = 1/3) 全量を直ちにオートクレープ中に仕込み、乾燥したガス状水素を 8.0 kg/cm² の圧で供給し攪拌下 2 時間水添反応を行つた。

反応液を常圧常圧に戻してオートクレープより抽出し、多量のメタノール中に加えてポリマーを沈澱させ、濾別乾燥し白色の水添ポリマーを得た。得られた水添ポリマーの水添率を赤外線吸収スペクトルより求め表 1 に示した。

表 1

	実施例 1	#2	#3	#4	#5	#6
(注1) ポリマー種	A	B	C	D	E	F
(注2) 水添率(%)	100	98	100	99	98	97

(注1) A : タフブレン A (旭化成工業製) … ステレン/ブタジエン直鎖ブロックポリマー

〈実施例〉

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

尚、実施例中のビニル置換芳香族炭化水素ブロックポリマー中の該ブロック含有率は L.M.

Koltthoff, J. Polymer Sci., 第 1 巻, 429 頁 (1946 年) の方法に従つて測定し、共役ジエン系ポリマー中の 1, 2 ビニル結合含有率は赤外線吸収スペクトルを用い、ハンプトン法 (B. B. Hampton, Anal. Chem., 第 29 巻, 923 頁 (1949 年)) によつて測定した。

実施例 1 ~ 6

表 1 に示した各ポリマーをアセトン抽出洗浄した後精製乾燥したシクロヘキササンに溶解し、ポリマー濃度 15 % に調整した。

このポリマー溶液 1000 g を十分に乾燥した 2 L の攪拌器付オートクレープに仕込み、系内を水素置換した後攪拌下 70 °C に保持した。

次いでビス (シクロペンタジエン) タタニウムジロートリル 0.8 ミリモルを含むシクロヘキサ

B : ソルブレン T-411 (日本エラストマー製) … ステレン/ブタジエンテラブロックポリマー

C : クレイトン D-1101 (シエル製) … ステレン-ブタジエン-ステレンブロックポリマー

D : クレイトン D-1111 (シエル製) … ステレン-イソブレン-ステレンブロックポリマー

E : NISSO PB B-2000 (日本曹達製) … 枝状ポリブタジエン

F : ノーソレックス (日本ゼオン製) … ポリノルボルネン

(注2) オレフィン部不飽和二重結合の水添率。

実施例 7 ~ 12

実施例 1 に従つて調整したタフブレン A (旭化成工業(株)製) の 15 % シクロヘキササン溶液 1000 g を十分に乾燥した 2 L の攪拌器付オートクレープに仕込み系内を水素置換した、攪拌下 80 °C に保持した。

ついでビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ- ρ -トリル1.0ミリモルを含むシクロヘキサン溶液5.0mlと、触媒(II)として表2に示した金属化合物4.0ミリモルを含むシクロヘキサン溶液2.0mlとを圧強1.0kg/cm²の水素圧下で混合した触媒溶液(Ti/各金属比モル比=1/4)全量を直ちにオートクレーブ中に仕込み、乾燥したガス状水を8.0kg/cm²の圧で供給し、2時間反応を行つた。

反応後実施例1と同様に処理し水添ポリマーを得た。結果を表2に示した。

以下余白

表 2

実施例	触媒(II)	ポリプロピレン 加水率(%)	ポリスチレン 加水率(%)	触媒(II)	ポリプロピレン 加水率(%)	ポリスチレン 加水率(%)
7	トリニブ チタニウム ニウム	97	<1	8	ジエチルアル ミニウム クロライド	<1
9	ジエチル亜鉛	84	<1	10	エチルマグ ネシウム クロライド	<1
11	ジエチルアル ミニウム クロライド	92	<1	12	フェニルマ グネシウム クロライド	<1
13	フェニルマ グネシウム クロライド	94	<1			

実施例13~19

実施例1に従つて調整したタフブレンA(旭化成工業(株)製)の15%シクロヘキサン溶液1000gを十分に乾燥した2Lの攪拌器付オートクレーブに仕込み系内を水素置換後、攪拌下75℃に保持した。

ついで触媒(II)として表3に示した各ビス(シクロペンタジエニル)チタニウム化合物2.0ミリモルを含むトルエン溶液5.0mlをオートクレーブ中に仕込み10分間攪拌した。ついでトルエチルアルミニウム8.0ミリモルを含むシクロヘキサン溶液3.0mlを仕込み(Ti/Alモル比=1/4)、乾燥した水素ガスを8.0kg/cm²の圧で供給し、攪拌下1時間水添反応を行つた。実施例1と同様に処理し水添ポリマーを得た。結果を表3に示した。

以下余白

実施例	触媒(II)	ポリプロピレン 加水率(%)	ポリスチレン 加水率(%)	触媒(II)	ポリプロピレン 加水率(%)	ポリスチレン 加水率(%)
3	トリス(シクロペンタジエニル)チタニウム	99	<1	14	トリス(シクロペンタジエニル)チタニウム	<1
15	トリス(シクロペンタジエニル)チタニウム	98	<1	16	トリス(シクロペンタジエニル)チタニウム	<1
17	トリス(シクロペンタジエニル)チタニウム	92	<1	18	トリス(シクロペンタジエニル)チタニウム	<1
19	トリス(シクロペンタジエニル)チタニウム	99	<1			

(注1) (C₅H₅)₂TiR₂

実施例 20~22

実施例 13 と同 様に、表 4 の触媒を用いてポリマー水添反応を行った。触媒(A)はポリマー 100g 当り 1 ミリモル用い、触媒(B)は表 4 に示した金属モル比で仕込み、70℃にて 2 時間水添反応を行った。結果を表 4 に示した。

以下余白

表 4

	実施例 20	実施例 21	実施例 22
触媒(A)濃/モル比	$(\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{TiO}_4 /$ $(\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ = 1/1	$(\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{TiO}_4$	$(\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$
触媒(B)濃/モル比	$(\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{Al}_2$	$(\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{Al}_2 /$ $(\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{MgO}_2$ = 1/1	$(\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{Al}_2 /$ $\alpha\text{-O}_2\text{H}_5\text{Li}$ = 1/1
Al/Al (モル比)	1/3	1/6	1/1
ポリブタジエン部水添率(%)	97	97	100
ポリスチレン部水添率(%)	<1	<1	<1

特許出願人 旭化成工業株式会社

手続補正書 (自発)

昭和 59 年 7 月 25 日

5 補正の内容

- (1) 明細書第 19 頁第 19 行の「……………の量で 0.1 ~ 20 ミリモ」を「……………の量で 0.005 ~ 20 ミリモ」に訂正する。

以 上

特許庁長官 志 賀 孝 殿

1. 事件の表示 昭和 59 年特許第 18000 号
昭和 59 年 7 月 18 日付提出の特許願
2. 発明の名称

オレフィン性不飽和ポリマーの水添方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
(003) 旭化成工業株式会社
代表取締役社長 宮 崎 輝

4 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

方式 ①